

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PTO 03-4955

Germany
Document No. DE 196 11 45 4 A1

Mineral Filler and Construction Material Additive on a Base
of Calcium Aluminum Sulfate and their Production and Use
[Mineralischer fullstoff und Baustoff-Additiv auf Basis
von Calciumaluminiumsulfat und deren Herstellung und
Verwendung]

Josef Lehmkuhl et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
Washington, D.C. August 2003

Translated by: Schreiber Translation, Inc.

Country : Germany

Document No. : DE 196 11 454 A1

Document Type : Patent Application Laid Open
to Inspection

Language : German

Inventors : Josef Lehmkuhl, Dr. Ansgar
Fendel, Hubert Bings

Applicant : Rethmann Lippewerk Recycling
GmbH

IPC : C 01 F 7/76
C 09 C 1/02
C 09 C 1/40
C 02 F 1/58
C 04 B 22/14
D 21 H 19/38
//(C04B 103:12)

Application Date : March 22, 1996

Publication Date : September 25, 1997

Foreign Language Title : Mineralischer fullstoff und
Baustoff-Additiv auf Basis
von Calciumaluminiumsulfat
und deren Herstellung und
Verwendung

English Title : Mineral Filler and
Construction Material
Additive on a Base of Calcium
Aluminum Sulfate and their
Production and Use

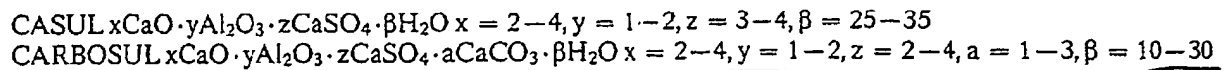
Specifications

This invention generally relates to a new mineral filler or construction material additive on a base of calcium aluminum sulfate (CASUL) possibly in a mixture and/or in a chemical bond with calcium carbonate (CARBOSUL) and its production and use; in particular it relates to a process for the production of a mineral filler or construction material additive on a base of calcium aluminum sulfate (CASUL) possibly in a mixture and/or in a chemical bond with calcium carbonate (CARBOSUL) as well as the resultant products and their use in production of cellulose, paper, paperboard or cardboard as filler or spreading pigment suspension as well as their use in the dehydrated state as general filler for example for the purpose for making plastics as well as in the dehydrated, calcined and ground state as bounding accelerator for hydraulic construction material such as cement or pearl hardening as well as the use of this process for the purification of sulfate containing process waters.

The chemical composition of the invention based mineral filler on a base of calcium aluminum sulfate

¹Numbers in the margin indicate pagination in the foreign text

(CASUL) or the invention based mineral construction material additive on a base of calcium aluminum sulfate in a mixture and/or in a chemical bond with calcium carbonate (CARBOSUL) corresponds to multi-substance systems with the following total formula:



Fillers especially mineral fillers are used on a large scale among other things in the plastics, dye, tire and ceramics industry and especially in the cellulose and paper industry.

Paper, cardboard and paperboard for example are made from an aqueous suspension (substance) essentially by dehydration, drying and pressing. Along with fiber materials, such as cellulose and mechanical wood pulp, one uses among others, filler materials, preferably natural minerals kaolin (aluminum silicates) and chalk (calcium carbonate). Depending on the requirements for paper or cardboard quality (printability, degree of whiteness, gloss, strength and the like) the quantitative use of fillers however is limited. As a rule, it amounts to between 10 and 35% by weight related to the paper weight. In Germany, about three million tons of fillers are used per year in the paper industry.

Mineral natural fillers must be decomposed, purified (for example, washed) and ground. Higher quality requirements of the fillers processors result in a situation where one increasingly uses synthetic precipitates preferably precipitated calcium carbonate. Several attempts have already been made to use pearl hardening (calcium sulfate) as filler especially the reaction products that are obtained in large quantities from the flue gas desulfurization units of power plants (REA pearl hardening). But this so far failed because the calcium sulfate is soluble in water at a concentration of about 2 g SO_4^{2-} and because no adequate "whiteness" was achieved. During paper production, in the process water cycle there is an enrichment of dissolved calcium sulfate and hence there are undesirable deposits as well as microbiological problems (for example on account of bacteria such as desulfovibro or desulfazomaculum).

The paper industry already uses a calcium aluminum sulfate precipitate under the designation "satin white" or "gloss pigment" as coating pigment for high grade papers. This product is obtained from the raw materials aluminum sulfate and calcium hydrate according to the following reaction equation:

$$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{Ca}(\text{OH})_2 + 25\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_6\text{Al}_2((\text{OH})_4\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \{\text{Satinweiß}\}$$

{satin white}

But this result in a suspension with a low solid content and production is laborious and expensive.

On the other hand, precipitation methods have already been developed to diminish the sulfate content in process and waste waters. Calcium aluminum sulfate (Ettringit) that is difficult to dissolve is formed here when one adds calcium [lime] and aluminates. This method involves one disadvantage: the precipitation reaction must take place at high pH values of 11.5 to 12.5. Therefore the waste water or the processed also has a high pH value and without subsequent neutralization down to pH values of less than 9.0 cannot be derived and further used. Furthermore, these known methods involve the problem: from 1 g of sulfate, one gets about 4.5 g of solid substance which so far had to be disposed of at high cost so that sulfate precipitation so far did not really catch on, on account of cost connected with it.

The object of the invention was to develop a new mineral filler or construction material additive with improved properties of which can be made in an economically and ecologically meaningful manner and that can be adapted to conditions of practical use.

It was now found that this problem according to the invention can be solved in the following manner: sulfate precipitation which is already known for the separation of sulfate from processed and waste waters, which must be performed at high pH values, is combined with a neutralization whereby one gets a precipitate with particularly advantageous properties and that represents a valuable filler. This applies above all to the suspended form of the thickened precipitate because pH value of about 10 is in accordance with the requirements for practical use.

According to a first aspect, the object of the invention therefore is a method for the production of a mineral filler or construction material additive on a base of calcium aluminum sulfate (CASUL) possibly in a mixture and/or in a chemical bond with calcium carbonate (CARBOSUL) that is characterized in that one combines a sulfate containing medium with at least one reactive calcium compound and at least reactive aluminum compound, setting a pH value of >11 possibly adding calcium carbonate and piping in carbon dioxide to perform a partial neutralization to a pH value of 8 to 11, preferably 9.5 to 10.5 and one separates and possibly dehydrates the amorphous crystalline precipitate.

If desired, the precipitate can also be dried after separation and dehydration it can be calcined and ground at 200-1000°C.

Preferably as sulfate containing medium, one uses diluted sulfuric acid in particular, waste acid or a sulfate containing solution in particular, sulfate containing water, waste water, or process water. Particularly suitable as sulfate containing medium is a solution or suspension of pearl hardening, preferably pearl hardening from flue gas desulfurization units (REA pearl hardening).

As reactive calcium compound, one preferably uses milk of lime (lime [calcium] hydrate or $\text{Ca}(\text{OH})_2$) or calcium carbonate in particular, ground calcium carbonate or calcium carbonate suspended in water.

As reactive aluminum compound uses water soluble aluminum salts, preferably a water soluble alkaline aluminum salt in particular sodium aluminate. In particularly suitable active aluminum compound is alkaline sodium aluminate solution especially a waste pickling acid such as it is obtained during the surface treatment of aluminum metal. The effective components of the alkaline sodium aluminates solution or the waste pickling acid, Na_2O

and Al_2O_3 are present preferably in a molar ratio of (1.2 to 5.0):1 especially (1.4 to 2.5):1.

As reactive aluminum compound one can however also use an acidic aluminum salt solution preferably an aluminum sulfate, aluminum chloride and/or aluminum nitrate solution.

To perform the precipitation reaction one preferably uses carbon dioxide containing flue or waste gases in particular those from plants used to burn fossil fuels especially from power plants.

The reactive aluminum compound or compounds are preferably employed a quantity of 0.1 to 1.0, especially 0.2 to 0.4 g of aluminum (Al) per precipitated sulfate (SO_4^{2-}).

The reactive calcium compound or compounds are preferably employed and a quantity of 0.5 to 5.0 g especially 0.5 to 1.0 g of calcium (Ca) per g of precipitated sulfate (SO_4^{2-}).

Reactive carbon dioxide is preferably employed and a quantity sufficient to achieve a pH value of 8 to 11 preferably 9.5 to 10.5.

To perform the precipitation according to a preferred embodiment of the invention, one preferably prepares the sulfate containing component and the other reactants are

added in the sequence of reactive aluminum compound,
reactive calcium compound and reactive carbon dioxide.

To make a particularly finely dispersed precipitate, it is
however preferable to prepare the reactive calcium compound
and then to add the reactive aluminum compounds.

The precipitation reaction is performed continually
preferably in a treatment zone especially in a stirring
mechanism container while stirring or in several treatment
zones, in particular in three series connected containers
while stirring.

Precipitation is preferably performed within a
reaction time of 1 to 300 minutes, especially 10 to 30
minutes.

According to a preferred embodiment of the invention,
the precipitate is subjected, after precipitation to
sedimentation and thickening in particular in a settling
basin. To perform the sedimentation and the thickening of
the precipitate, one preferably adds a solution of at least
one organic polyelectrolyte in particular one on a base of
polymethacrylates or polymethacrylamides. The
polymethacrylate or polymethacrylamides is preferably added
in a quantity of 5 to 20 ppm.

According to another preferred embodiment of the
invention, the precipitate is dehydrated mechanically

preferably using a chamber filter press or a vacuum band filter and it is then possibly dried and ground.

The dehydrated and possibly dried and ground precipitate preferably suspended against water and is used as filler slurry.

But it is also possible to calcine the dehydrated precipitate preferably at 200 to 1000°C in particular at 400 to 900°C, and then to grind it so as to produce a bonding accelerator for hydraulic construction material for example for cement and plaster.

According to another aspect of the invention relates to the precipitate as described or made above as a filler or coating pigment suspension for the production of cellulose or paper, paperboard or cardboard and generally as filler for example in making synthetic substances.

According to another aspect, the invention at hand relates to the use of a precipitate in the dehydrated, calcine, and ground state as bounding accelerator in the construction materials industry. Currently, one uses calcium aluminates or sodium aluminates as bounding accelerators for cement for example for Portland cement or for shotcrete. These compounds accelerate the reaction - which is important for the bounding of cement mortar - with

tricalcium aluminate to get the final cement product "monosulfate."

The precipitate CASUL obtained according to the invention after calcining at more than 200°C corresponds to an Ettringite dehydrate and reacts vigorously with water accompanied by intensive heat generation. The calcium aluminates that mostly used today as accelerators react far more sluggishly and are expensive on account of the costly production process (lime [calcium] + aluminum hydrate). This means that technical as well as economic advantages can be achieved with the product made according to the invention.

Finally, the invention also relates to the use of the above described process for the purification of waste water, preferably of sulfate containing waste water and for the purification of processed waters preferably of sulfate containing waters from the cellulose and paper industry.

The invention based process is ecologically significant because the procurement of a valuable substance can be combined with the solution of the waste water and the waste gas problem. Sulfate containing process and waste waters and carbon dioxide containing gases according to the invention can be purified in an environmentally safe

manner. This recycling process is significant above all for the paper and construction materials industry. 4

According to the invention, the emphasis is not on solving a waste water problem but rather the procurement and sale of a new mineral filler or construction material additive. Moreover, with the help of the invention based precipitation process one can now use plaster [pearl hardening] as filler because the problem of sulfate redissolution in the process cycle waters is solved according to the invention. Moreover, there are additional possibilities for practical use of the plaster (REA plaster) that is generated during flue gas purification of flue gas desulfurization (REA).

During the practical implementation of the invention based process, one obtains the filler in the form of a precipitate of a precipitation reaction where the sulfate containing component is prepared in the form for example of diluted sulfuric acid or sulfate containing process or waste waters or a plaster suspension where it is set at pH value of >12 with reactive calcium and aluminum compound and where depending on the use of the precipitation process, it is simultaneously mixed with calcium carbonate and is partly neutralized with carbon dioxide up to a pH value 9 to 12, preferably 9.5 to 10.0. In the process, one

gets an amorphous to finely crystalline white precipitate that can preferably be used as filler in the cellulose and paper industry. This precipitate however can also be dried and calcined after dehydration so as to produce a construction material additive with particular favorable properties.

The invention will now be explained in greater detail with the help of the following examples although it is not restricted to them.

Example 1

We used waste water from a paper and cellulose factory with sulfate content of 1208 mg/l. The following were inserted in a reactor while stirring:

1000 liters of processed waste water with 1208 mg/l SO_4 (=1.2 kg sulfate charge).

4.3 kg of sodium aluminate solution with 7% by weight of Al and 18% by weight of Na_2O (corresponding to 0.25 g Al per 1 g of SO_4^{2-})

2.0 kg calcium hydroxide with 53% by weight of Ca (corresponding to 1.04 g Ca per 1 g of SO_4^{2-}).

At a pH value of 12.1 we obtained a white calcium aluminum sulfate (CASUL) precipitate. After a reaction time of 15 minutes, we still measured a residual sulfate

content of 168 mg/l in the filtered waste water sample that is to say the sulfate concentration at decreased by 86%.

The white extremely crystalline CASUL precipitate was brought to sedimentation by adding an anionic polyelectrolyte solution of a copolymeride of acrylamide + Na-acrylate. It was thickened and it was removed as suspension at the reactor bottom. The suspension was directly used as filler for paper production.

Example 2

The same process of waste water as in Example 1 was first mixed 2 kg calcium carbonate per 1 m³ of waste water and was then treated according to Example 1. To obtain a precipitate where the calcium carbonate particles were deposited into the developing CASUL crystals. The sulfate content of the process waste water was diminished from 1208 mg to 184 mg/l that is to say by 87%.

The developing white, extremely finely crystalline CARBOSUL precipitate was brought to sedimentation by adding a polyelectrolyte solution, it was thickened and it was removed as suspension on the reactor bottom. The suspension was used directly as filler for paper production. The calcium carbonate containing filler resulted in a definitely higher opacity (covering power) and improved printability of the paper.

Example 3

A suspension consisting of REA plaster was mixed in a stirring vat as indicated below with lime {calcium} and sodium aluminate solution:

1000 liter of processed waste water with 1208 mg/l SO_4^{2-} (corresponding to 1.2 kg sulfate charge)

1000 kg of REA plaster

100 kg of sodium aluminate solution with 7% by weight of Al and 18% by weight of Na_2O

10 kg of calcium oxide (quick lime)

Heat was generated when quick lime was added so that the chemical reaction and the re-crystallization into CASUL was accelerated and was finished within 5 hours. We obtained a seedy sedimentation stable suspension that was used as coating pigment for paper production.

Example 4

The suspension obtained in Example 3, was dehydrated on a chamber filter press and was dried (calcined) at 550°C . The calcined product was ground and was used as bonding accelerator for cement. It was possible to bind the Portland cement faster by adding 8% of CASUL. The setting time was reduced from 30 hours to 5 minutes.

CLAIMS

1. Process for the production for a mineral filler on a base of calcium aluminum sulfate (CASUL) possibly in a mixture and/or in a chemical bond with calcium carbonate (CARBOSUL) characterized in that one combines a sulfate containing medium with at least one reactive calcium compound and at least one reactive aluminum compound setting a pH value of >11 that one possibly adds calcium carbonate and that one pipes in carbon dioxide to perform a partial neutralization to a pH value of 8 to 11 preferably 9.5 to 10.5, and that one separates and possibly dehydrates the developing amorphous crystalline precipitate by means of sedimentation. 5

2. Process according to claim 1 characterized in that as sulfate containing medium one uses diluted sulfuric acid preferably waste acid or a sulfate containing salt solution preferably sulfate water, waste water or processed water.

3. Process according to claim 1 and/or 2 characterized in that as sulfate containing medium one uses a solution or suspension of plaster preferably REA plaster (plaster from flue gas desulfurization plants or chemical plaster).

4. Process according to one of claims 1 to 3 characterized in that as reactive calcium compound, one uses lime milk (lime hydrate or $\text{Ca}(\text{OH})_2$) or calcium

carbonate preferably ground or calcium carbonate suspended in water.

5. Process according to at least one of claims 1 to 4 characterized in that as reactive aluminum compound, one uses water soluble alkaline aluminum salt preferably sodium aluminate.

6. Process according to claim 5 characterized in that as active aluminum compound, one uses an alkaline sodium aluminate solution in particular waste pickling acid, as it obtained during the surface treatment of aluminum metal.

7. Process according to claim 6 characterized in that the effective components of the alkaline sodium aluminate solution or waste pickling acid that is Na_2O and Al_2O_3 are present in a molar ratio of (1.2 to 5.0):1 preferably (1.4 to 2.5):1.

8. Process according to at least one of claims 1 to 5 characterized in that as reactive aluminum compound, one uses an acidic aluminum salt solution preferably aluminum sulfate, aluminum chloride, and/or aluminum nitrate solution.

9. Process according to at least one of claims 1 to 8 characterized in that for the precipitation reaction, one uses carbon dioxide containing flue or waste gases

preferably those from plants used for burning fossil fuels in particular from power plants.

10. Process according to one of at least one of claims 1 to 9 characterized in that to perform the precipitation one prepares the sulfate containing component and one adds the other reactants in the following sequence and quantities"

a) reactive aluminum compound: 0.1 to 1.0, preferably 0.2 to 0.4 g of aluminum (Al) per g of precipitated sulfate (SO_4^{2-});

b) reactive calcium compound: 0.5 to 5.0 g, preferably 0.5 to 1.5 g of calcium (Ca) per g of precipitated sulfate (SO_4^{2-}) and

c) reactive carbon dioxide in a quantity to achieve a pH value of 8 to 11 preferably 9.5 to 10.5.

11. Process according to at least one of claims 1 to 9 characterized in that to make a particularly finely dispersed precipitate, one prepares the reactive calcium compound and one then adds the reactive aluminum compound.

12. Process according to at least one of claims 1 to 11 characterized in that one performs the precipitation reaction continually in a treatment zone, preferably in a sterile mechanism container while stirring or in several treatment zones preferably in three series connected containers while stirring.

13. Process according to at least one of claims 1 to 12 characterized in that one performs the precipitation within a reaction time of 1 to 300 min preferably between 10 and 30 minutes.

14. Process according to at least one of claims 1 to 13 characterized in that one subjects the precipitate after precipitation to a sedimentation and thickening, preferably in a settling basin.

15. Process according to claim 14 characterized in that to perform the sedimentation and thickening of the precipitate, one adds a solution of at least one organic polyelectrolyte preferably a copolymer on a base of polymethacrylate or polymethacrylamides.

16. Process according to claim 15 characterized in that one adds the polymethacrylate or polymethacrylamide in a quantity of 5 to 100 ppm.

17. Process according to at least one of claims 1 to 16 characterized in that one mechanically dehydrates the precipitate preferably by using a chamber filter press or a vacuum band filter and that one then possibly dries and grinds.

18. Process according to at least one of claims 1 to 17 characterized in that one again suspends the hydrated and

possibly dried and ground precipitate in water and that one uses it as filler slurry.

19. Process according to at least one of claims 1 to 17 characterized in that one calcines and then grounds the dehydrated precipitate as 200 to 1000°C preferably 400 to 900°C so that one gets a particularly reactive bonding accelerator for hydraulic construction materials (cements, plasters).

20. Mineral filler on a base of calcium aluminum sulfate (CASUL) possibly in a mixture and/or a chemical bound with calcium carbonate (CARBOSUL) characterized in that it is present in a amorphous to finely crystalline form and that it can be obtained according to the process in accordance to at least one of claims 1 to 19. 6

21. Use of mineral filler according to claim 20 for the production of cellulose, paper, paperboard, or cardboard as filler or coating pigment suspension.

22. Use of mineral filler according to claim 20 in the dehydrated state to produce synthetic substances.

23. Use of the mineral filler according to claim 20 in the dehydrated, calcine and ground state as bonding accelerator for hydraulic construction materials (cements, plasters).

24. Use of the process according to at least one of claims 1 to 19 for the purification of waste water preferably of sulfate containing waste water.

25. Use of the process according to at least one of claims 1 to 19 for the purification of process waters preferably of sulfate containing process waters from the cellulose and paper industry.

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 11 454 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 196 11 454.3
㉑ Anmeldetag: 22. 3. 96
㉒ Offenlegungstag: 25. 9. 97

㉓ Int. Cl.⁵:
C 01 F 7/76
C 09 C 1/02
C 09 C 1/40
C 02 F 1/58
C 04 B 22/14
D 21 H 19/38
// (C 04 B 103:12)

DE 196 11 454 A 1

㉔ Anmelder:
Rethmann Lippewerk Recycling GmbH, 44536 Lünen,
DE

㉕ Vertreter:
Hartmann, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw.,
81679 München

㉖ Erfinder:
Lehmkuhl, Josef, 65719 Hofheim, DE; Fendel,
Ansgar, Dr., 44139 Dortmund, DE; Bings, Hubert,
44536 Lünen, DE

㉗ Entgegenhaltungen:
DE-AS 11 54 214
EP 05 84 502 A2

PTO 2003-4955

S.T.I.C. Translations Branch

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉘ Mineralischer Füllstoff und Baustoff-Additiv auf Basis von Calciumaluminiumsulfat und deren Herstellung und Verwendung

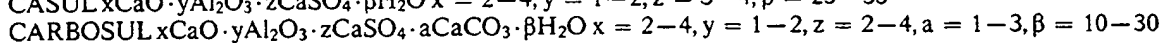
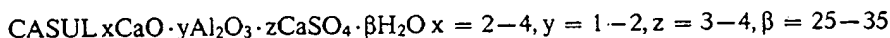
㉙ Die Erfindung betrifft einen neuen mineralischen Füllstoff und ein neues Baustoff-Additiv auf Basis von Calciumaluminiumsulfat (CASUL), gegebenenfalls im Gemisch und/oder in chemischer Bindung mit Calciumcarbonat (CARBOSUL), und deren Herstellung und Verwendung bei der Herstellung von Zellstoff, Papier, Pappe oder Karton als Füllstoff- oder Streichpigment-Suspension sowie deren Verwendung im entwässerten Zustand als allgemeiner Füllstoff, beispielsweise für die Kunststoffherstellung bzw. im entwässerten, calcinierten und gemahlenen Zustand als Abbindebeschleuniger für hydraulische Baustoffe, wie Zemente oder Gipse, sowie die Anwendung des Herstellungsverfahrens zur Reinigung von sulfathaltigen Prozeßwässern.

DE 196 11 454 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft allgemein einen neuen mineralischen Füllstoff bzw. ein Baustoff-Additiv auf Basis von Calciumaluminiumsulfat (CASUL), gegebenenfalls im Gemisch und/oder in chemischer Bindung mit Calciumcarbonat (CARBOSUL), und dessen Herstellung und Verwendung; sie betrifft insbesondere ein Verfahren zur Herstellung eines mineralischen Füllstoffs bzw. Baustoff-Additivs auf Basis von Calciumaluminiumsulfat (CASUL), gegebenenfalls im Gemisch und/oder in chemischer Bindung mit Calciumcarbonat (CARBOSUL), sowie die dabei erhaltenen Produkte und deren Verwendung bei der Herstellung von Zellstoff, Papier, Pappe oder Karton als Füllstoff- oder Streichpigment-Suspension sowie deren Verwendung im entwässerten Zustand als allgemeiner Füllstoff, z. B. für die Kunststoffherstellung, sowie im entwässerten, calcinierten und gemahlenen Zustand als Abbindebeschleuniger für hydraulische Baustoffe, wie Zemente oder Gipse, sowie die Anwendung dieses Verfahrens zur Reinigung von sulfathaltigen Prozeßwässern.

Die chemische Zusammensetzung des erfindungsgemäßen mineralischen Füllstoffs auf Basis von Calciumaluminiumsulfat (CASUL) bzw. des erfindungsgemäßen mineralischen Baustoff-Additivs auf Basis von Calciumaluminiumsulfat im Gemisch und/oder in chemischer Bindung mit Calciumcarbonat (CARBOSUL) entspricht Mehrstoffsystemen mit folgender Summenformel

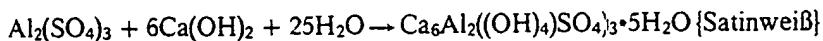


Füllstoffe, insbesondere mineralische Füllstoffe, werden in großem Umfang unter anderem in der Kunststoff-, Farben-, Reifen- und Keramikindustrie sowie insbesondere in der Zellstoff- und Papierindustrie verwendet.

Papier, Karton und Pappe wird beispielsweise aus einer wäßrigen Suspension (Stoff) im wesentlichen durch Entwässern, Trocknen und Pressen hergestellt. Dabei werden neben Faserstoffen wie Cellulose und Holzschliff unter anderem Füllstoffe, vorzugsweise die natürlichen Minerale Kaolin (Aluminosilicate) und Kreide (Calciumcarbonat), verwendet. Je nach Anforderung an die Papier- bzw. Kartonqualität (Bedruckbarkeit, Weißgrad, Glanz, Festigkeit und dgl.) ist der mengenmäßige Einsatz von Füllstoffen jedoch begrenzt. In der Regel liegt er bei 10 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Papiergewicht. In Deutschland werden in der Papierindustrie pro Jahr etwa 3 Millionen Tonnen Füllstoffe verbraucht.

Mineralische Natur-Füllstoffe müssen abgebaut, gereinigt (z. B. gewaschen) und gemahlen werden. Höhere Qualitätsanforderungen der Füllstoff-Verarbeiter haben dazu geführt, daß vermehrt synthetische Präzipitate, vorzugsweise gefälltes Calciumcarbonat, eingesetzt werden. Man hat auch bereits mehrfach versucht, Gips (Calciumsulfat) als Füllstoff einzusetzen, insbesondere die in großen Mengen anfallenden Reaktionsprodukte aus den Rauchgas-Entschwefelungsanlagen von Kraftwerken (REA-Gips). Dies scheiterte bisher daran, daß Calciumsulfat bis zu einer Konzentration von etwa 2 g SO_4^{2-} pro Liter wasserlöslich ist und keine ausreichende "Weißer" erreicht wurde. Bei der Papierherstellung kommt es im Prozeßwasserkreislauf zu einer Anreicherung von gelöstem Calciumsulfat und daher zu unerwünschten Ablagerungen sowie zu mikrobiologischen Problemen (beispielsweise durch Bakterien wie Desulfovibrio oder Desulfazomaculum).

In der Papierindustrie wird bereits ein Calciumaluminiumsulfat-Präzipitat unter der Bezeichnung "Satinweiß" oder "Glanzpigment" als Streichpigment für hochwertige Papiere eingesetzt. Dieses Produkt wird aus den Rohstoffen Aluminiumsulfat und Kalkhydrat nach der folgenden Reaktionsgleichung gewonnen:



Dabei entsteht jedoch eine Suspension mit geringem Feststoffgehalt und die Herstellung ist aufwendig und teuer.

Andererseits sind bereits Fällungsverfahren entwickelt worden, um den Sulfatgehalt in Prozeß- und Abwässern zu vermindern. Dabei wird unter Zugabe von Kalk und Aluminaten schwerlösliches Calciumaluminiumsulfat (Ettringit) gebildet. Nachteilig an diesen Verfahren ist, daß die Fällungsreaktion bei hohen pH-Werten von 11,5 bis 12,5 stattfinden muß. Daher hat auch das Abwasser bzw. Prozeßwasser einen hohen pH-Wert und kann ohne nachfolgende Neutralisation auf pH-Werte von unter 9,0 nicht abgeleitet und weiterverwendet werden. Weiterhin tritt bei diesen bekannten Verfahren das Problem auf, daß aus 1 g Sulfat ca. 4,5 g Feststoff entstehen, der bisher mit hohen Kosten entsorgt werden mußte, so daß sich die Sulfatfällung aus Kostengründen bisher nicht etablieren konnte.

Aufgabe der Erfindung war es, einen neuen mineralischen Füllstoff bzw. ein Baustoff-Additiv mit verbesserten Eigenschaften zu entwickeln, der (das) auf wirtschaftliche und ökologisch sinnvolle Weise hergestellt und an die Anwendungsbedingungen angepaßt werden kann.

Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe erfindungsgemäß dadurch gelöst werden kann, daß die für die Abtrennung von Sulfat aus Prozeß- und Abwässern bereits bekannte Sulfatfällung, die bei hohen pH-Werten durchgeführt werden muß, mit einer Neutralisation kombiniert wird, wobei ein Präzipitat mit besonders vorteilhaften Eigenschaften entsteht, das einen wertvollen Füllstoff darstellt. Dies gilt vor allem für die suspendierte Form des eingedickten Präzipitats, weil der pH-Wert von etwa 10 anwendungskonform ist.

Gegenstand der Erfindung ist gemäß einem ersten Aspekt ein Verfahren zur Herstellung eines mineralischen Füllstoffs bzw. Baustoff-Additivs auf Basis von Calciumaluminiumsulfat (CASUL), gegebenenfalls im Gemisch und/oder in chemischer Bindung mit Calciumcarbonat (CARBOSUL), das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein sulfathaltiges Medium mit mindestens einer reaktiven Calciumverbindung und mindestens einer reaktiven Aluminiumverbindung kombiniert unter Einstellung eines pH-Wertes von > 11 , gegebenenfalls Calciumcarbonat zugibt und Kohlendioxid einleitet zur Durchführung einer Teilneutralisation bis zu einem pH-Wert von 8 bis

11, vorzugsweise 9,5 bis 10,5, und das entstehende amorphe bis feinkristalline Präzipitat abtrennt und gegebenenfalls entwässert.

Gewünschtenfalls kann das Präzipitat nach dem Abtrennen und Entwässern auch getrocknet, bei 200—1000°C calciniert und gemahlen werden.

Vorzugsweise verwendet man als sulfathaltiges Medium verdünnte Schwefelsäure, insbesondere Abfallsäure, oder eine sulfathaltige Lösung, insbesondere sulfathaltiges Wasser, Abwasser oder Prozeßwasser. Besonders gut geeignet als sulfathaltiges Medium ist eine Lösung oder Suspension von Gips, vorzugsweise Gips aus Rauchgasentschwefelungsanlagen (REA-Gips).

Als reaktive Calciumverbindung verwendet man vorzugsweise Kalkmilch (Kalkhydrat bzw. $\text{Ca}(\text{OH})_2$) oder Calciumcarbonat, insbesondere gemahlenes oder in Wasser suspendiertes Calciumcarbonat.

Als reaktive Aluminiumverbindung verwendet man wasserlösliche Aluminium-Salze, vorzugsweise ein wasserlösliches alkalisches Aluminiumsalz, insbesondere Natriumaluminat. Eine besonders gut geeignete aktive Aluminiumverbindung ist eine alkalische Natriumaluminatlösung, speziell eine Abfallbeizlauge, wie sie bei der Oberflächenbehandlung von Aluminiummetall erhalten wird. Die wirksamen Komponenten der alkalischen Natriumaluminatlösung bzw. Abfallbeizlauge Na_2O und Al_2O_3 liegen vorzugsweise in einem Molverhältnis von (1,2 bis 5,0):1, insbesondere von (1,4 bis 2,5):1, vor.

Als reaktive Aluminiumverbindung kann aber auch eine saure Aluminiumsalzlösung, vorzugsweise eine Aluminiumsulfat-, Aluminiumchlorid- und/oder Aluminiumnitratlösung, verwendet werden.

Zur Durchführung der Fällungsreaktion verwendet man vorzugsweise kohlendioxidhaltige Rauch- oder Abgase, insbesondere solche aus Anlagen zur Verbrennung fossiler Brennstoffe, speziell aus Kraftwerken.

Die reaktive(n) Aluminiumverbindung(en) wird(werden) vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 1,0, insbesondere von 0,2 bis 0,4 g Aluminium (Al) pro g gefälltes Sulfat (SO_4^{2-}) eingesetzt.

Die reaktive(n) Calciumverbindung(en) wird(werden) vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 5,0 g, insbesondere von 0,5 bis 1,5 g Calcium (Ca) pro g gefälltes Sulfat (SO_4^{2-}) eingesetzt.

Reaktives Kohlendioxid wird vorzugsweise in einer Menge zur Erzielung eines pH-Wertes von 8 bis 11, vorzugsweise von 9,5 bis 10,5, verwendet.

Zur Durchführung der Fällung gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung wird vorzugsweise die sulfathaltige Komponente vorgelegt und die übrigen Reaktanten werden in der Reihenfolge reaktive Aluminiumverbindung, reaktive Calciumverbindung und reaktives Kohlendioxid zugegeben. Zur Herstellung eines besonders feindispersen Präzipitats ist es jedoch bevorzugt, die reaktive Calciumverbindung vorzulegen und danach die reaktive Aluminiumverbindung zuzugeben.

Die Fällungsreaktion wird vorzugsweise in einer Behandlungszone, insbesondere in einem Rührwerksbehälter unter Rühren, oder in mehreren Behandlungszonen, insbesondere in drei hintereinander geschalteten Behältern unter Rühren, kontinuierlich durchgeführt.

Die Fällung wird vorzugsweise innerhalb einer Reaktionszeit von 1 bis 300 min, insbesondere 10 bis 30 min, durchgeführt.

Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung wird das Präzipitat nach der Fällung einer Sedimentation und Eindickung, insbesondere in einem Absitzbecken, unterworfen. Zur Durchführung der Sedimentation und Eindickung des Präzipitats gibt man vorzugsweise eine Lösung mindestens eines organischen Polyelektrolyts, insbesondere eines solchen auf Basis von Poly(meth)acrylaten oder Poly(meth)acrylamiden, zu. Das Poly(meth)acrylat oder Poly(meth)acrylamid wird dabei vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 20 ppm zugegeben.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung wird das Präzipitat mechanisch entwässert, vorzugsweise unter Verwendung einer Kammerfilterpresse oder eines Vakuumbandfilters, und anschließend gegebenenfalls getrocknet und gemahlen.

Das entwässerte und gegebenenfalls getrocknete und gemahlene Präzipitat wird vorzugsweise in Wasser wieder suspendiert und als Füllstoff-Slurry verwendet.

Es ist aber auch möglich, das entwässerte Präzipitat vorzugsweise bei 200 bis 1000°C, insbesondere bei 400 bis 900°C, zu calcinieren und anschließend zur Herstellung eines Abbindebeschleunigers für hydraulische Baustoffe, z. B. für Zemente und Gipse, zu mahlen.

Gemäß einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung die Verwendung des Präzipitates, wie vorstehend beschrieben bzw. hergestellt als Füllstoff- oder Streichpigment-Suspension zur Herstellung von Zellstoff, Papier, Pappe oder Karton sowie als allgemeiner Füllstoff, z. B. bei der Herstellung von Kunststoffen.

Gemäß einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung des Präzipitats im entwässerten, calcinierten und gemahlenen Zustand als Abbindebeschleuniger in der Baustoff-Industrie. Zur Zeit werden als Abbindebeschleuniger für Zemente, z. B. für Portlandzement oder für Spritzbeton, Calciumaluminat oder Natriumaluminat eingesetzt. Diese Verbindungen beschleunigen die beim Abbinden von Zementmörtel wichtige Reaktion mit Tricalciumaluminat zum Zement-Endprodukt "Monosulfat".

Das erfindungsgemäß gewonnene Präzipitat CASUL entspricht nach der Calcinierung bei über 200°C einem Ettringit-Dehydrat und reagiert stürmisch unter starker Wärmeentwicklung wieder mit Wasser. Die heute als Beschleuniger meist eingesetzten Calciumaluminat reagieren weitaus träger und sind aufgrund aufwendiger Herstellungsverfahren (Kalk + Aluminiumhydrat) teuer. Mit dem erfindungsgemäß hergestellten Produkt können somit technische- wie auch wirtschaftliche Vorteile erzielt werden.

Schließlich betrifft die Erfindung auch die Anwendung des vorstehend beschriebenen Verfahrens zur Reinigung von Abwasser, vorzugsweise von sulfathaltigem Abwasser, sowie zur Reinigung von Prozeßwässern, vorzugsweise von sulfathaltigen Prozeßwässern der Zellstoff- und Papierindustrie.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist ökologisch bedeutsam, weil die Gewinnung eines Wertstoffes mit der Lösung eines Abwasser- und Abgasproblems gekoppelt werden kann. Sulfathaltige Prozeß- und Abwässer und

kohlendioxidhaltige Abgase können erfindungsgemäß umweltschonend gereinigt werden. Dieser Recyclingprozeß ist vor allem für die Papier- und Baustoffindustrie von Bedeutung.

Erfindungsgemäß steht nicht die Lösung eines Abwasserproblems im Vordergrund, sondern die Gewinnung und Kommerzialisierung eines neuen mineralischen Füllstoffs bzw. Baustoff-Additivs. Darüber hinaus wird mit dem erfindungsgemäßen Fällungsverfahren der Einsatz von Gips als Füllstoff ermöglicht, weil das Problem der Sulfatrücklösung in Prozeßkreislaufwässern erfindungsgemäß gelöst wird. Darüber hinaus eröffnen sich zusätzliche Verwendungsmöglichkeiten für den bei der Rauchgasreinigung von Rauchgasentschwefelungsanlagen (REA) entstehenden Gips (REA-Gips).

Bei der praktischen Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Füllstoff als Präzipitat einer Fällungsreaktion gewonnen, bei der die sulfathaltige Komponente in Form beispielsweise von verdünnter Schwefelsäure oder sulfathaltigen Prozeß- oder Abwässern oder einer Gips-Suspension vorgelegt, mit reaktiven Calcium- und Aluminiumverbindungen auf einen pH-Wert von >12 eingestellt und je nach Verwendung des Fällungsprodukts gleichzeitig mit Calciumcarbonat versetzt und mit Kohlendioxid bis zu einem pH-Wert von 9 bis 12, vorzugsweise von 9,5 bis 10,0, teilneutralisiert wird. Dabei entsteht ein amorphes bis feinkristallines weißes Präzipitat, das vorzugsweise als Füllstoff in der Zellstoff- und Papierindustrie verwendet werden kann. Dieses Präzipitat kann aber auch nach dem Entwässern getrocknet und calciniert werden zur Herstellung eines Baustoff-Additivs mit besonders vorteilhaften Eigenschaften.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein.

Beispiel 1

Es wurde ein Abwasser einer Papier- und Zellstoffabrik mit einem Sulfatgehalt von 1208 mg/l verwendet. In einen Reaktor wurden unter Rühren eingeführt:

1000 l Prozeß-Abwasser mit 1208 mg/l SO_4 (= 1,2 kg Sulfatfracht)
 4,3 kg Natriumaluminatlösung mit 7 Gew.-% Al und 18 Gew.-% Na_2O (entsprechend 0,25 g Al pro 1 g SO_4^{2-})
 2,0 kg Calciumhydroxid mit 52 Gew.-% Ca (entsprechend 1,04 g Ca pro 1 g SO_4^{2-}).

Bei einem pH-Wert von 12,1 entstand ein weißer Calciumaluminiumsulfat (CASUL)-Niederschlag. Nach einer Reaktionszeit von 15 min wurde in der filtrierten Abwasser-Probe noch ein Rest-Sulfatgehalt von 168 mg/l gemessen, d. h. die Sulfatkonzentration hatte um 86% abgenommen.

Das weiße feinkristalline CASUL-Präzipitat wurde durch Zugabe einer anionischen Polyelektrolytlösung eines Copolymerisats von Acrylamid + Na-Acrylat zur Sedimentation gebracht, eingedickt und am Reaktorboden als Suspension abgezogen. Die Suspension wurde direkt als Füllstoff bei der Papierherstellung eingesetzt.

Beispiel 2

Das gleiche Prozeß-Abwasser wie in Beispiel 1 wurde zuerst mit 2 kg Calciumcarbonat pro 1 m³ Abwasser versetzt und anschließend nach Beispiel 1 behandelt. Es entstand ein Präzipitat, bei dem die Calciumcarbonat-Teilchen in die sich bildenden CASUL-Kristalle eingelagert wurden. Der Sulfatgehalt des Prozeß-Abwassers wurde von 1208 mg auf 184 mg/l, d. h. um 87% vermindert.

Das entstandende weiße, feinkristalline CARBOSUL-Präzipitat wurde durch Zugabe einer Polyelektrolytlösung zur Sedimentation gebracht, eingedickt und am Reaktorboden als Suspension abgezogen. Die Suspension wurde direkt als Füllstoff bei der Papierherstellung eingesetzt. Der Calciumcarbonat-haltige Füllstoff ergab eine deutlich bessere Opazität (Deckkraft) und eine verbesserte Bedruckbarkeit des Papiers.

Beispiel 3

Eine Suspension aus REA-Gips wurde in einem Rührkessel wie nachstehend angegeben mit Kalk und Natriumaluminatlösung versetzt:

1000 l Prozeß-Abwasser mit 1208 mg/l SO_4^{2-} (entsprechend 1,2 kg Sulfatfracht)
 100 kg REA-Gips
 100 kg Natriumaluminatlösung mit 7 Gew.-% Al und 18 Gew.-% Na_2O
 10 kg Calciumoxid (Brantkalk)

Durch die Zugabe von Brantkalk trat eine Wärmeentwicklung auf, so daß die chemische Reaktion und Umkristallisation zu CASUL beschleunigt wurde und innerhalb von 5 h abgeschlossen war. Es entstand eine sämige, absetzstabile Suspension, die als Streichpigment bei der Papierherstellung eingesetzt wurde.

Beispiel 4

Die in Beispiel 3 erhaltene Suspension wurde auf einer Kammerfilterpresse entwässert und bei 550°C getrocknet (calciniert). Das calcinierte Produkt wurde gemahlen und als Abbinde-Beschleuniger für Zement eingesetzt. Durch Zusatz von 8% CASUL konnte Portland-Zement schneller abgebunden werden. Die Erstarrungszeit wurde von 30 h auf 5 min reduziert.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines mineralischen Füllstoffs auf Basis von Calciumaluminiumsulfat (CASUL), gegebenenfalls im Gemisch und/oder in chemischer Bindung mit Calciumcarbonat (CARBOSUL), dadurch gekennzeichnet, daß man ein sulfathaltiges Medium mit mindestens einer reaktiven Calciumverbindung

- und mindestens einer reaktiven Aluminiumverbindung kombiniert unter Einstellung eines pH-Wertes von > 11 , gegebenenfalls Calciumcarbonat zugibt und Kohlendioxid einleitet zur Durchführung einer Teilneutralisation bis zu einem pH-Wert von 8 bis 11, vorzugsweise 9,5 bis 10,5, und das entstehende amorphe bis feinkristalline Präzipitat durch Sedimentation abtrennt und gegebenenfalls entwässert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als sulfathaltiges Medium verdünnte Schwefelsäure, vorzugsweise Abfallsäure, oder eine sulfathaltige Salzlösung, vorzugsweise sulfathaltiges Wasser, Abwasser oder Prozeßwasser, verwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als sulfathaltiges Medium eine Lösung oder Suspension von Gips, vorzugsweise REA-Gips (Gips aus Rauchgasentschwefelungsanlagen), oder Chemiegips verwendet.
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als reaktive Calciumverbindung Kalkmilch (Kalkhydrat bzw. $\text{Ca}(\text{OH})_2$) oder Calciumcarbonat, vorzugsweise gemahlene oder in Wasser suspendiertes Calciumcarbonat, verwendet.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als reaktive Aluminiumverbindung ein wasserlösliches alkalisches Aluminiumsalz, vorzugsweise Natriumaluminat, verwendet.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als aktive Aluminiumverbindung eine alkalische Natriumaluminatlösung, insbesondere eine Abfallbeizlauge verwendet, wie sie bei der Oberflächenbehandlung von Aluminiummetall gewonnen wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die wirksamen Komponenten der alkalischen Natriumaluminatlösung bzw. Abfallbeizlauge Na_2O und Al_2O_3 in einem Molverhältnis von (1,2 bis 5,0):1, vorzugsweise von (1,4 bis 2,5):1, vorliegen.
8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als reaktive Aluminiumverbindung eine saure Aluminiumsalzlösung, vorzugsweise eine Aluminiumsulfat-, Aluminiumchlorid- und/oder Aluminiumnitratlösung, verwendet.
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man für die Fällungsreaktion kohlendioxidhaltige Rauch- oder Abgase, vorzugsweise solche aus Anlagen zur Verbrennung fossiler Brennstoffe, insbesondere aus Kraftwerken, verwendet.
10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Durchführung der Fällung die sulfathaltige Komponente vorlegt und die übrigen Reaktanten in der nachfolgenden Reihenfolge und Mengenbilanz zugibt:
- a) reaktive Aluminiumverbindung: 0,1 bis 1,0, vorzugsweise 0,2 bis 0,4 g Aluminium (Al) pro g gefälltes Sulfat (SO_4^{2-});
 - b) reaktive Calciumverbindung: 0,5 bis 5,0 g, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 g, Calcium (Ca) pro g gefälltes Sulfat (SO_4^{2-}) und
 - c) reaktives Kohlendioxid in einer Menge zur Erzielung eines pH-Wertes von 8 bis 11, vorzugsweise von 9,5 bis 10,5.
11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Herstellung eines besonders feindispersen Präzipitats die reaktive Calciumverbindung vorlegt und danach die reaktive Aluminiumverbindung zugibt.
12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Fällungsreaktion in einer Behandlungszone, vorzugsweise in einem Rührwerksbehälter unter Rühren, oder in mehreren Behandlungszonen, vorzugsweise in drei hintereinandergeschalteten Behältern unter Rühren, kontinuierlich durchführt.
13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man die Fällung innerhalb einer Reaktionszeit von 1 bis 300 min, vorzugsweise von 10 bis 30 min, durchführt.
14. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man das Präzipitat nach der Fällung einer Sedimentation und Eindickung, vorzugsweise in einem Absitzbecken, unterwirft.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Durchführung der Sedimentation und Eindickung des Präzipitats eine Lösung mindestens eines organischen Polyelektrolyts, vorzugsweise Copolymere auf Basis von Poly(meth)acrylaten oder Poly(meth)acrylamiden, zugibt.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß man das Poly(meth)acrylat oder Poly(meth)acrylamid in einer Menge von 5 bis 100 ppm zugibt.
17. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß man das Präzipitat mechanisch entwässert, vorzugsweise unter Verwendung einer Kammerfilterpresse oder eines Vakuumbandfilters, und anschließend gegebenenfalls trocknet und mahlt.
18. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß man das entwässerte und gegebenenfalls getrocknete und gemahlene Präzipitat in Wasser wieder suspendiert und als Füllstoff-Slurry verwendet.
19. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß man das entwässerte Präzipitat bei 200 bis 1000°C, vorzugsweise bei 400 bis 900°C, calciniert und anschließend mahlt, so daß ein besonders reaktiver Abbindebeschleuniger für hydraulische Baustoffe (Zemente, Gipse) entsteht.
20. Mineralischer Füllstoff auf Basis von Calciumaluminiumsulfat (CASUL), gegebenenfalls im Gemisch und/oder in chemischer Bindung mit Calciumcarbonat (CARBOSUL), dadurch gekennzeichnet, daß er in amorpher bis feinkristalliner Form vorliegt und nach dem Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 19 erhältlich ist.

21. Verwendung des mineralischen Füllstoffs nach Anspruch 20 bei der Herstellung von Zellstoff, Papier, Pappe oder Karton als Füllstoff- oder Streususpension.
22. Verwendung des mineralischen Füllstoffs nach Anspruch 20 im entwässerten Zustand zur Herstellung von Kunststoffen.
23. Verwendung des mineralischen Füllstoffs nach Anspruch 20 im entwässerten, calcinierten und gemahlten Zustand als Abbindebeschleuniger für anorganische Baustoffe (Zemente, Gipse).
24. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 1 bis 19 zur Reinigung von Abwasser, vorzugsweise von sulfathaltigem Abwasser.
25. Anwendung des Verfahrens nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 19 zur Reinigung von Prozeßwässern, vorzugsweise von sulfathaltigen Prozeßwässern der Zellstoff- und Papierindustrie.